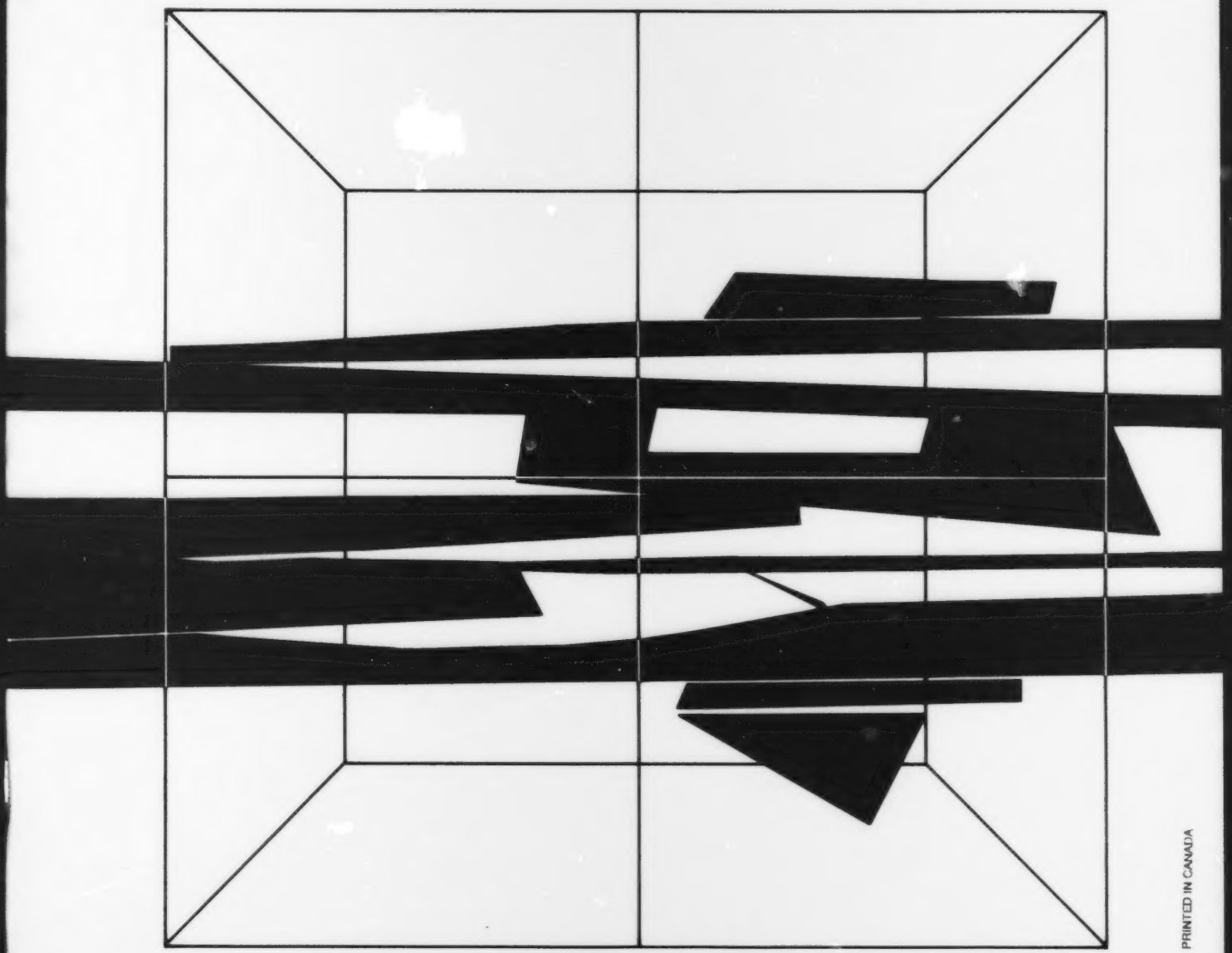
# Reference Method for Source Testing: Measurement of Releases of Gaseous Hydrogen Chloride from Stationary Sources

Report EPS 1/RM/1
June 1989



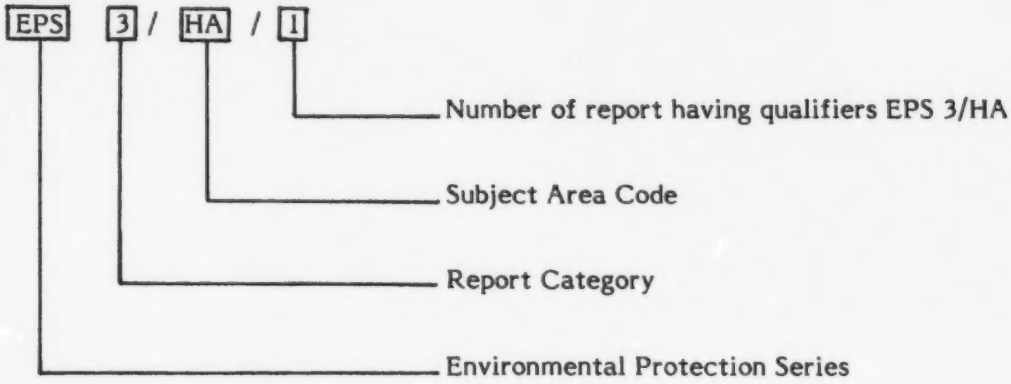
PRINTED IN CANADA

Environment Canada Environnement Canada

Canada

**ENVIRONMENTAL PROTECTION SERIES REPORT**

**Sample Number:**




**Categories**

| | |
|---|---|
| 1 | Regulations/Guidelines/Codes of Practice |
| 2 | Problem Assessments, and Control Options |
| 3 | Research and Technology Development |
| 4 | Literature Reviews |
| 5 | Surveys |
| 6 | Social, Economic and Environmental Impact Assessments |
| 7 | Surveillance |
| 8 | Policy Proposals & Statements |
| 9 | Manuals |

**Subject Areas**

| | |
|---|---|
| AG | Agriculture |
| AN | Anaerobic Technology |
| AP | Airborne Pollutants |
| AT | Aquatic Toxicity |
| CC | Commercial Chemicals |
| CE | Consumers and the Environment |
| CI | Chemical Industries |
| FA | Federal Activities |
| FP | Food Processing |
| HA | Hazardous Wastes |
| IC | Inorganic Chemicals |
| MA | Marine Pollution |
| MM | Mining & Ore Processing |
| NR | Northern and Rural Regions |
| PF | Paper and Fibres |
| PG | Power Generation |
| PN | Petroleum and Natural Gas |
| SF | Surface Finishing |
| SP | Oil & Chemical Spills |
| SRM | Standard Reference Methods |
| TS | Transportation Systems |
| TX | Textiles |
| UP | Urban Pollution |
| WP | Wood Protection/Preservation |

New subject areas and codes are introduced as they become necessary. A list of EPS reports may be obtained from Environmental Protection Publications, Conservation and Protection, Environment Canada, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 0H3.

# REFERENCE METHOD FOR SOURCE TESTING: MEASUREMENT OF RELEASES OF GASEOUS HYDROGEN CHLORIDE FROM STATIONARY SOURCES

Pollution Measurement Division
River Road Environmental Technology Centre
Conservation and Protection
Environment Canada

Report EPS 1/RM/1
June 1989

89-06074/

**Canadian Cataloguing in Publication Data**

Main entry under title:

Reference method for source testing : measurement of releases of gaseous hydrogen chloride from stationary sources

(Report ; EPS 1/RM/1)
Text in English and French with French text on inverted pages.
Title on added t.p.: Méthode de référence en vue d'essais aux sources, dosage de l'acide chlorhydrique gazeux dans les émissions de sources fixes.
Issued by Environment Canada.
Includes bibliographical references.
ISBN 0-662-56822-2
DSS cat. no. En49-24/1-1

1. Hazardous wastes -- Canada -- Incineration.
2. Hydrochloric acid -- Environmental aspects.
3. Pollution -- Measurement. I. Canada. Pollution Measurement Division. II. Canada. Environment Canada. III. Series: Report (Canada. Environment Canada) ; EPS 1/RM/1.

TD897.8.C32R43 1989 363.7'28 C89-097107-2E

Inquiries pertaining to the use of this reference method should be directed to:

Pollution Measurement Division
Technology Development and Technical Services Branch
Conservation and Protection
Environment Canada
River Road Environmental Technology Centre
Ottawa, Ontario
K1A 0H3

Additional copies of this document can be obtained from:

Technology Transfer and Training Division
Technology Development and Technical Services Branch
Conservation and Protection
Environment Canada
Ottawa, Ontario
K1A 0H3

Ce rapport est aussi disponible en français.

©Minister of Supply and Services Canada 1989
Catalogue No. En 49-24/1-1
ISBN 0-662-56822-2
BEAUREGARD PRINTERS LIMITED

## FOREWORD

The Environment Canada Reference Method (RM) described in this document is used to measure the releases of gaseous hydrogen chloride from stationary sources. This method is used in conjunction with those described in Environment Canada Report EPS 1-AP-74-1, "Standard Reference Method for Source Testing: Measurement of Emissions of Particulates from Stationary Sources", as amended. The complexity of method procedures warrants that personnel performing them be trained and experienced.

Application of this RM for compliance testing requires strict adherence to the method in all respects. Deviation from the method may invalidate the test results. Any changes in equipment, reagents, materials, procedures, or calculations from those specified in the RM must be approved in writing by Environment Canada prior to testing. If deviations are made without prior approval, the validities of the tests shall be determined by Environment Canada on a case-by-case basis.

**Note:** Mention of trade names or commercial products does not constitute endorsement for use by Environment Canada.

## TABLE OF CONTENTS


| | | Page |
|---|---|---|
| FOREWORD | | iii |
| LIST OF FIGURES | | vi |
| 1 | APPLICABILITY | 1 |
| 2 | PRINCIPLE | 2 |
| 3 | EQUIPMENT | 3 |
| 3.1 | Hydrogen Chloride Sampling Train | 3 |
| 3.2 | Integrated Bag Sampling Train | 5 |
| 3.3 | Sample Preparation and Recovery | 5 |
| 4 | REAGENTS | 6 |
| 5 | PROCEDURES | 7 |
| 5.1 | Hydrogen Chloride Sampling Train | 7 |
| 5.2 | Integrated Bag Sampling Train | 8 |
| 6 | CHEMICAL ANALYSIS | 10 |
| 7 | CALCULATIONS | 11 |
| 7.1 | Dry Gas Volume | 11 |
| 7.2 | Hydrogen Chloride Concentrations | 11 |
| 7.3 | Corrected Hydrogen Chloride Concentrations | 11 |
| 7.4 | Nomenclature | 12 |
| REFERENCES | | 13 |

## LIST OF FIGURES


| | | Page |
|---|---|---|
| 1 | HYDROGEN CHLORIDE SAMPLING TRAIN | 4 |
| 2 | INTEGRATED BAG SAMPLING TRAIN | 4 |
| 3 | HYDROGEN CHLORIDE TEST DATA SHEET | 9 |

## 1 APPLICABILITY

This Environment Canada Reference Method (RM) is used to determine the concentration of gaseous hydrogen chloride (HCl) in enclosed gas streams of stationary sources. The procedures contained in the Environment Canada Report EPS 1-AP-74-1 and the American Society for Testing and Materials (ASTM) Standard Test Methods D4327-84 and D512-81 are to be used in conjunction with the gaseous hydrogen chloride method (1)(2)(3).

## 2 PRINCIPLE

A sample of the stack gas is extracted from a single point near the centre of the stack over a sampling duration of about 20 minutes. After the removal of particulate matter from the sample gas, hydrogen chloride is collected by impingement in a series of midget impingers containing measured amounts of distilled or deionized water. The resulting solutions are analyzed for chlorides by ion chromatography (2).

The accuracy of the method may be limited by the presence of water soluble chloride ions from compounds other than hydrogen chloride.

# 3 EQUIPMENT

## 3.1 Hydrogen Chloride Sampling Train (Figure 1)

The following equipment is required:

Probe: A borosilicate glass liner, approximately 13 mm inside diameter, encased in a stainless steel tube with a heating system capable of maintaining an exit gas temperature greater than 120°C, or the acid dew point of the sample gas, whichever is greater. A fine wool plug (quartz or borosilicate) is inserted at the liner inlet for particulate removal.

Pitot Tube: A calibrated S-type pitot tube, or equivalent, to measure the velocity pressure of the stack gas.

Inclined Manometer: An inclined manometer, or equivalent, capable of measuring the pitot velocity pressure to within 0.1 mm $H_2O$ (0.004 inch $H_2O$) on the 0-25 mm $H_2O$ (0-1 inch $H_2O$) scale.

Stopcock: A three-way T-bore stopcock valve with 12/5 spherical joints compatible with midget impingers. This valve permits purging the probe, "leak-checking" the train, and sampling the flue gas.

Rubber Bulb: A one-way rubber squeeze-bulb to purge the sample probe.

Midget Bubbler: One 25-mL midget bubbler with 12/5 ball joints.

Midget Impingers: Three 25-mL midget impingers.

Drying Tube: A tube packed with 6-16 mesh indicating-type silica gel.

Vacuum Pump: A leak-proof vacuum pump to draw the gas sample.

Control Valve: A needle valve to control the sample flow rate.

Rotameter: A calibrated rotameter with a range of 1 to 5 L/min to measure the sampling rate.

Dry Gas Meter: A calibrated dry gas meter capable of measuring the sample volume to within one percent. This meter shall be temperature compensated or equipped with temperature indicators.

Barometer: A barometer able to measure the atmospheric pressure to within 0.35 kPa (0.1 inch mercury (Hg)).

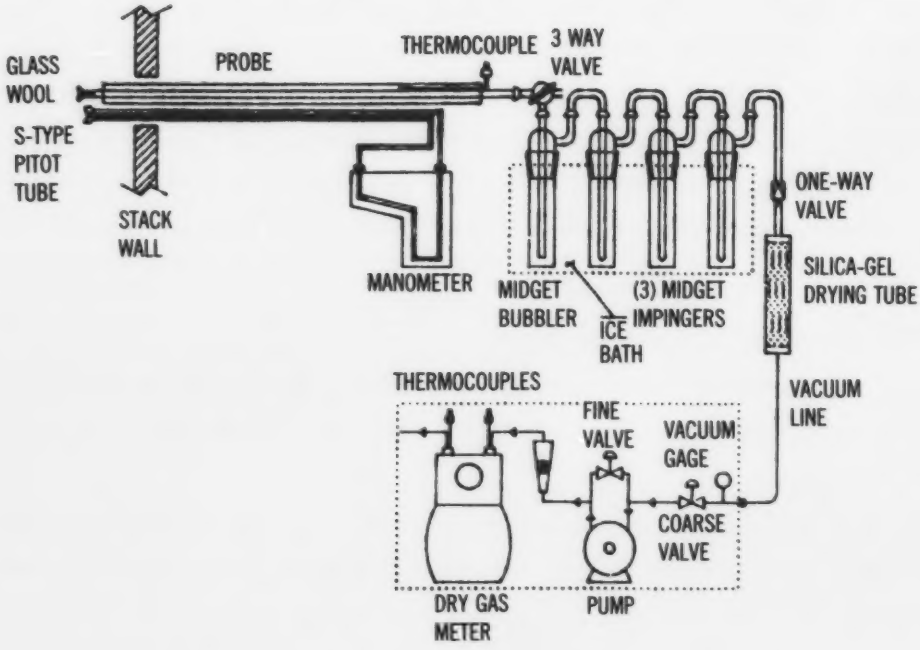



FIGURE 1 HYDROGEN CHLORIDE SAMPLING TRAIN

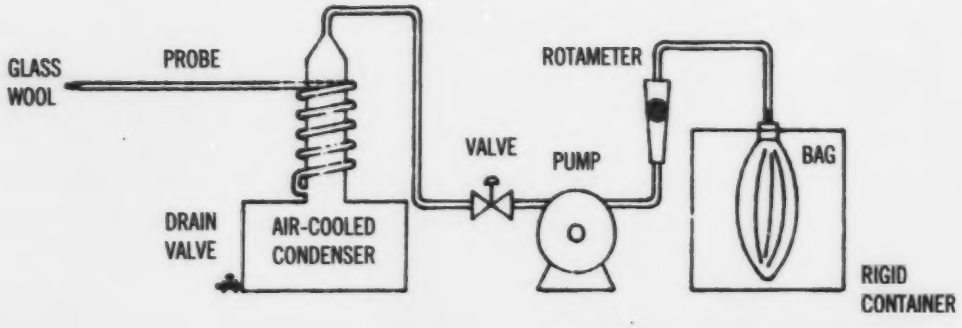



FIGURE 2 INTEGRATED GAS SAMPLING TRAIN

### 3.2 Integrated Bag Sampling Train (Figure 2)

The following equipment is required:

Probe: A stainless steel or Pyrex probe equipped with a filter to remove particulate matter.

Condenser: An air-cooled condenser to remove excess moisture.

Control Valve: A needle valve to adjust the sample flow rate.

Pump: A leak-proof diaphragm-type pump to pull the sample gas.

Flexible Bag: A flexible bag of inert material such as Tedlar with a capacity of approximately 30 to 40 L.

Analyzer: A portable chromatograph, Orsat analyzer or electronic combustion analyzer to analyze the collected sample gas for carbon dioxide and oxygen.

### 3.3 Sample Preparation and Recovery

The following equipment is required:

Graduated Cylinder: A graduated cylinder with 1-mL divisions.

Vacuum Grease: High vacuum, high-temperature, inert stopcock grease.

Squeeze Bottles: Polyethylene or equivalent squeeze bottles to rinse the train glassware.

Storage Bottles: Polyethylene or equivalent storage bottles with 125-mL capacity and leak-free caps.

Analytical Balance: A balance capable of measuring to within 0.1 g.

## 4 REAGENTS

Acetone: Reagent grade acetone is required to clean the glassware.

Water: Deionized or distilled water to use as a scrubbing and recovery solution. The water quality shall conform to specification for Type III water given by ASTM (4).

# 5 PROCEDURES

## 5.1 Hydrogen Chloride Sampling Train

Preparation: Before field testing, wash the train glassware, preferably in a dishwasher, with a laboratory glassware detergent. Rinse with acetone, followed by deionized or distilled water. Rinse the sample storage containers with generous amounts of distilled or deionized water.

Pour 15 mL of distilled or deionized water into each of the first two impingers. Leave the last two empty. Assemble the train as shown in Figure 1. Use vacuum grease to seal the joints. "Leak-check" the sampling train at the sampling site at a vacuum of 250 mm mercury. Use the three-way valve to seal the inlet of the impinger train. A leakage rate of not more than one percent of the sampling rate is acceptable.

Sampling: Position the three-way valve to isolate the impingers from the sampling probe. Place the probe in the stack and adjust the probe heater to the required temperature. Record the barometric pressure, the initial dry gas meter volume, and the inlet and outlet dry gas meter temperatures. Place crushed ice around the impingers. Purge the probe line using the rubber squeeze bulb.

To start sampling, connect the impingers to the probe line by positioning the three-way valve and immediately turn on the pump. Adjust the sampling rate to approximately 2 L/min. Record the actual initial sample rate. Measure the stack gas velocity by using the procedures described in Method B of Environment Canada Report EPS 1-AP-74-1(1). Determine the ratio of the initial sampling rate to the stack gas velocity. Record this proportionality constant, the instrumentation readings and other pertinent information on the HCl Test Data Sheet (Figure 3). Take readings every five minutes and adjust the sampling rate, if necessary, to maintain the proportionality constant. Add more ice during sampling to keep the temperature of the gases leaving the last impinger at 20°C or less.

At the conclusion of each 20-minute run, turn off the pump and withdraw the probe from the stack. Record the final readings. Conduct a final "leak-check" on the train at a vacuum not exceeding the highest vacuum encountered during the run. A leak rate not above one percent of the sampling rate is acceptable. Disconnect the probe and transport the impinger train to a clean area for sample recovery.

Sample Recovery: Disassemble the sampling train and pour the impinger contents into a wide-mouth tared sample container. Rinse the impingers, the connectors, and the three-way valve with deionized or distilled water and add the rinsings to the same container. Determine the weight of the sample solution and record on the HCl Test Data Sheet (Figure 3). Mark the liquid level on the storage container and wrap tape around the cap to prevent sample loss during transit. Label and identify the container. Submit a blank sample of the deionized or distilled water used for each batch of sample.

### 5.2 Integrated Bag Sampling Train

Sampling: Evacuate the flexible bag. Assemble the equipment as shown in Figure 2 with the bag disconnected. Place the probe in the stack and purge the sampling line. Connect the bag, ensuring that all connections are tight and leak-free. Sample the stack gas simultaneously with the HCl run. At the end of the test disconnect the bag and analyze the contents for carbon dioxide and oxygen.

Gas Analysis: Analyze the contents of the bag and repeat the sample analysis until three consecutive analyses vary no more than 0.2% by volume for each analyzed component. The analytical instrument or device should be cross-checked against a commercially available analyzed gas standard. Record the values on the HCl Test Data Sheet (Figure 3).

Date _____
Plant _____
Location _____
Operators _____
Probe Location _____

Run No. _____
DGM Factor (γ) _____
Barometric Pressure (kPa)_____
Leak Checks
Initial_____ at 250 mm Hg
Final _____ at _____ mm Hg

**FIELD DATA**

| Elapsed Time (min) | Stack Gas Velocity | Sampling Rate | Dry Gas Meter Reading | Dry Gas Meter Temperature |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | $V_m$ = (diff)_____ | $T_m$ = (ave) _____ |

| Sample Storage Container | Integrated Bag Sample Analysis | | | | | Sample Analysis |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | ave | |
| Tare _____g<br>Final _____g<br>$V_s$ _____ mL<br>ID #_____ | %$O_2$<br>%$CO_2$ | | | | | $H_2O$ Blank _____ µg/mL<br>Sample ($A_{Cl^-}$) _____ µg/mL |

**Step 1**

$$(V_m)_{ref} = 2.94\ \gamma\ V_m\ \frac{P_{bar}}{T_m} \quad (m^3)$$

**Step 2**

$$(C_{HCl}) = 0.00103\ \frac{A_{Cl^-}\ (V_s)}{(V_m)_{ref}} \quad (mg/m^3)$$

$$= 0.00069\ \frac{A_{Cl^-}\ (V_s)}{(V_m)_{ref}} \quad (ppm)$$

FIGURE 3 HYDROGEN CHLORIDE TEST DATA SHEET

## 6 CHEMICAL ANALYSIS

The American Society for Testing and Materials (ASTM) method D4327-84 for analyzing chloride anions in water by ion chromatography is recommended (2). This method requires only a few millilitres of the liquid impinger sample and readily distinguishes between fluoride, bromide and chloride ions. The approximate detection limit of the method is 0.1 µg/mL in the water solution. For high concentration samples, the range can be greatly extended by appropriate dilution.

An alternate procedure is the ASTM Method D512-81 for "Chloride Ion in Water-Method A - Mercurimetric Titration" (3). The approximate detection limit for this method is 1 µg/mL in the water solution. Again the range can be extended by appropriate dilution. Bromide, iodide, cyanide and thiocyanate anions will be titrated by mercuric nitrate and measured as chloride. In water, sulphite and sulphur dioxide interfere and must be removed by oxidation.

## 7 CALCULATIONS

### 7.1 Dry Gas Volume

Calculate the dry gas volume on a dry basis referenced to 25°C and 101.3 kPa using Equation 1.

$$(V_m)_{ref} = 2.94\ Y\ V_m \frac{P_{bar}}{T_m}$$ **Equation 1**

### 7.2 Hydrogen Chloride Concentrations

Calculate the concentrations of gaseous HCl on a dry basis referenced to 25°C and 101.3 kPa by using Equation 2 ($mg/m^3$, w/v) or Equation 3 (ppm, v/v).

$$(C_{HCl})_{mg/m^3} = 0.00103 \frac{A_{Cl^-}(V_s)}{(V_m)_{ref}}$$ **Equation 2**

$$(C_{HCl})_{ppm} = 0.00069 \frac{A_{Cl^-}(V_s)}{(V_m)_{ref}}$$ **Equation 3**

### 7.3 Corrected Hydrogen Chloride Concentrations

The HCl concentration may be corrected to 50% excess air or 12% $CO_2$ or 11% $O_2$ using Equations 4, 5 and 6 respectively.

$$(C_{HCl})_{50\%\ EA} = C_{HCl} \frac{100 + EA}{150}$$ **Equation 4**

where $$EA = \frac{\%O_2}{0.264\%\ N_2 - \%O_2} \times 100$$

$$(C_{HCl})_{12\%\ CO_2} = C_{HCl} \frac{12}{\%\ CO_2}$$ **Equation 5**

$$(C_{HCl})_{11\%\ O_2} = C_{HCl} \frac{9.9}{20.9 - \%\ O_2}$$ **Equation 6**

## 7.4 Nomenclature

| | |
|---|---|
| $A_{Cl^-}$ | - analytical concentration of chlorides in the recovered solution µg/mL |
| $(C_{HCl})_{mg/m^3}$ | - concentration of HCl in the stack gas on a dry basis at 298 K and 101.3 kPa, $mg/m^3$ |
| $(C_{HCl})_{ppm}$ | - concentration of HCl in the stack gas on a dry basis at 298 K and 101.3 kPa, ppm |
| $(C_{HCl})_{12\%\ CO_2}$ | - concentration of HCl corrected to a basis of 12% $CO_2$, $mg/m^3$ or ppm |
| $(C_{HCl})_{50\%\ EA}$ | - concentration of HCl corrected to a basis of 50% excess air, $mg/m^3$ or ppm |
| $(C_{HCl})_{11\%\ O_2}$ | - concentration of HCl corrected to a basis of 11% oxygen, $mg/m^3$ or ppm |
| EA | - proportion of air in excess of that required for stoichiometric combustion, % (by volume) |
| $P_{bar}$ | - barometric pressure at the test site, kPa |
| $T_m$ | - the average dry gas meter temperature over the run, K |
| $V_m$ | - total volume of gas sampled through the dry gas meter on a dry basis, $m^3$ |
| $(V_m)_{ref}$ | - total volume of gas sampled through the dry gas meter on a dry basis referenced to 298 K and 101 kPa, $m^3$ |
| $V_s$ | - total volume of liquid sample in the storage container, mL |
| % $CO_2$ | - average value of $CO_2$ in the stack gas from the integrated bag sample, % (by volume) |
| % $O_2$ | - average value of $O_2$ in the stack gas from the integrated bag sample, % (by volume) |
| % $N_2$ | - 100 - % $CO_2$ - % $O_2$, % (by volume) |
| Y | - dry gas meter factor, dimensionless |

## REFERENCES

1. Environment Canada, "Standard Reference Methods for Source Testing: Measurement of Emissions of Particulates from Stationary Sources", Report EPS 1-AP-74-1, February 1974 (as amended).

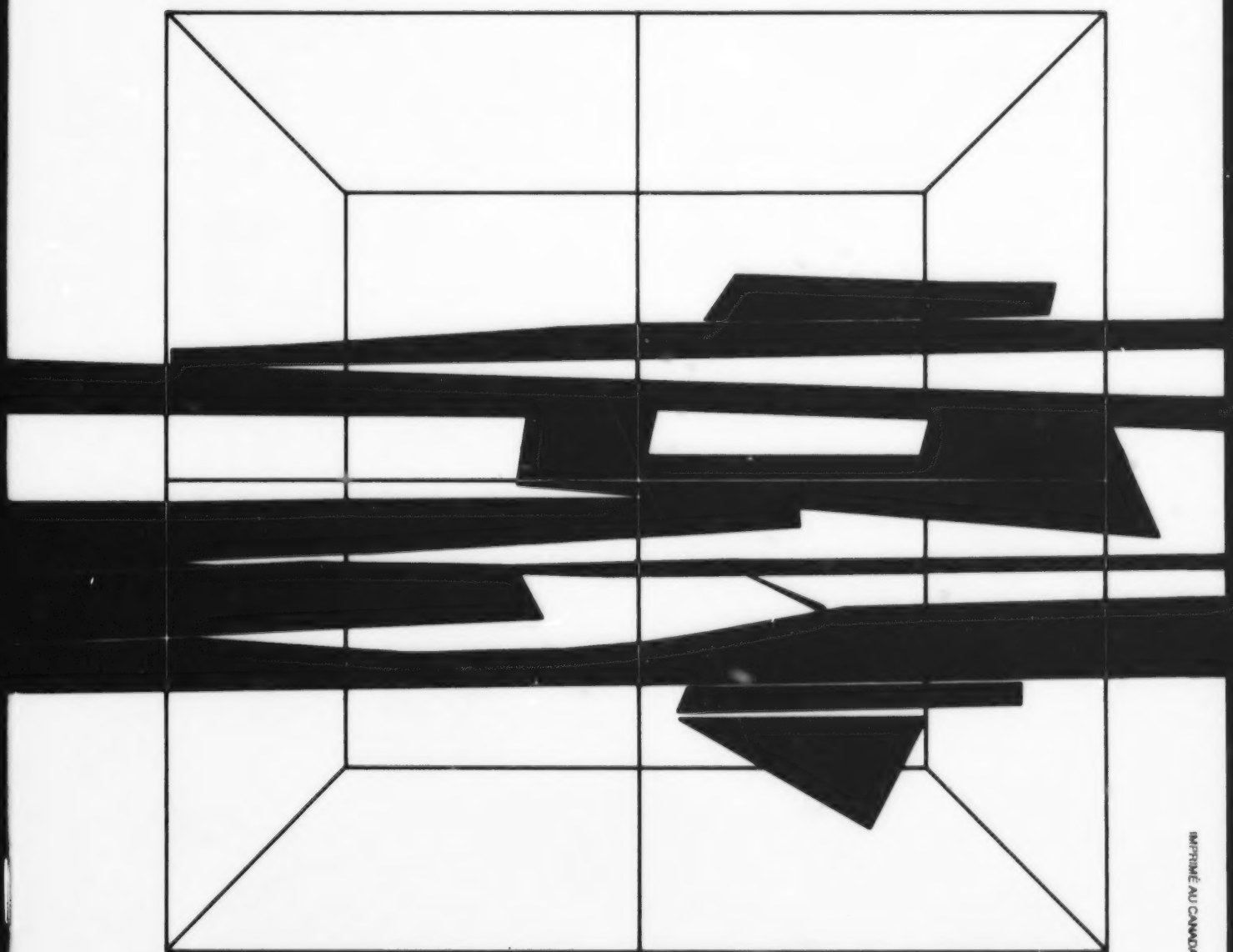
2. Standard D4327-84, "Standard Test Method for Anions in Water by Ion Chromatography", Annual Book of ASTM Standards, Volume 11.01 Water (1); 1987.

3. Standard D512-81, "Standard Test Method for Chloride in Water, Method A - Mercurimetric Titration", Annual Book of ASTM Standards, Volume 11.01 Water (1); 1987.

4. Standard D1193-77, "Standard Specification for Reagent Water", Annual Books of ASTM Standards, Volume 11.01 Water (1); 1987.

# Méthode de référence en vue d'essais aux sources: Dosage de l'acide chlorhydrique gazeux dans les émissions de sources fixes

Rapport SPE 1/RM/1
Juin 1989



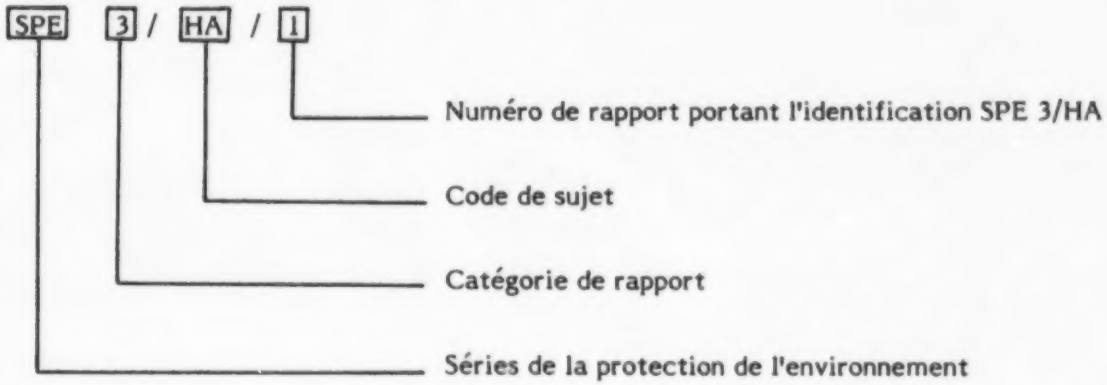
IMPRIMÉ AU CANADA

Environnement Canada Environment Canada

Canada

## SÉRIES DE RAPPORTS DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

**Exemple de numérotage:**




**Catégories**

| | |
|---|---|
| 1 | Règlements/Lignes directrices/ Codes de procédure |
| 2 | Évaluation des problèmes et options de contrôle |
| 3 | Recherche et développement technologique |
| 4 | Revues de la documentation |
| 5 | Relevés |
| 6 | Évaluations des impacts sur l'environnement |
| 7 | Surveillance |
| 8 | Propositions, analyses et énoncés de principes généraux |
| 9 | Guides |

**Sujets**

| | |
|---|---|
| AG | Agriculture |
| AN | Technologie anaérobie |
| AP | Pollutants atmosphériques |
| AT | Toxicité aquatique |
| CC | Produits chimiques commerciaux |
| CE | Consommateurs et l'environnement |
| CI | Industries chimiques |
| FA | Activités fédérales |
| FP | Traitement des aliments |
| HA | Déchets dangereux |
| IC | Chimie inorganique |
| MA | Pollution marine |
| MM | Exploitation minière et traitement des minéraux |
| NR | Régions du Nord et rurales |
| PF | Papier et fibres |
| PG | Production de l'électricité |
| PN | Pétrole et gaz naturel |
| SF | Traitement de surface |
| SP | Déversements de pétrole et de produits chimiques |
| SRM | Méthodes de référence normalisée |
| TS | Systèmes de Transport |
| TX | Textiles |
| UP | Pollution urbaine |
| WP | Protection/préservation du bois |

Sujets et codes additionnels sont introduits au besoin. Une liste de rapports du SPE peut être obtenue en s'adressant aux Publications de la protection de l'environnement, Conservation et Protection, Environnement Canada, Ottawa (Ontario) K1A 0H3.

# MÉTHODE DE RÉFÉRENCE EN VUE D'ESSAIS AUX SOURCES: DOSAGE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE GAZEUX DANS LES ÉMISSIONS DE SOURCES FIXES

Division de la mesure de la pollution
Centre environmental de River Road
Conservation et Protection
Environnement Canada

Rapport SPE 1/RM/1
Juin 1989

**Données de catalogage avant publication (Canada)**

Vedette principale au titre:

Méthode de référence en vue d'essais aux sources : dosage de l'acide chlorhydrique gazeux dans les émissions de sources fixes

(Rapport ; SPE 1/RM/1)
Texte en français et en anglais disposé tête-bêche.
Titre de la p. de t. additionnelle: Reference method for source testing, measurement of releases of gaseous hydrogen chloride from stationary sources.
Publ. par Environnement Canada.
Comprend des références bibliogr.
ISBN 0-662-56822-2
No de cat. MAS En49-24/1-1

1. Déchets dangereux -- Canada -- Incinération.
2. Chlorhydrique, Acide -- Aspect de l'environnement.
3. Pollution -- Mesure. I. Canada. Division de la mesure de la pollution. II. Canada. Environnement Canada. III. Collection: Rapport (Canada. Environnement Canada) ; SPE 1/RM/1.

TD897.8.C32R43 1989 363.7'28 C89-097107-2F

Édition française: Module d'édition française
Centre Saint-Laurent
C et P, Environnement Canada
Montréal (Québec) H2Y 2E7

Pour obtenir d'autres exemplaires du présent document, s'adresser à:

Division du transfert de la technologie et de la formation
Direction du développement technologique et des services techniques
Conservation et Protection
Environnement Canada
Ottawa (Ontario) K1A 0H3

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1989
No de catalogue En 49-24/1-1
ISBN 0-662-56822-2
IMPRIMERIE BEAUREGARD LIMITÉE

## AVANT-PROPOS

La méthode de référence d'Environnement Canada (MR) décrite dans le présent document sert à mesurer la quantité d'acide chlorhydrique gazeux réjetée dans l'atmosphère par une source fixe. Cette méthode est employée conjointement avec celles qui sont décrites dans le rapport EPS 1-AP-74-1 d'Environnement Canada, intitulé Méthodes de référence normalisées en vue d'essais aux sources: mesure des émissions de particules provenant de sources fixes (version modifiée). En raison de la complexité des protocoles d'échantillonnage et d'analyse, le personnel qui les mets à exécution doit posséder une formation et une expérience appropriées.

Il faut suivre rigeureusement la MR pour essais de conformité car tout écart peut entraîner des résultats erronés. Toute modification apportée aux appareils, réactifs, matériels, protocoles ou calculs spécifiés dans la MR doit être approuvée par écrit par Environnement Canada avant les essais. Si des modifications sont apportées sans approbation préalable, la validité des essais sera déterminée par Environnement Canada dans chacun des cas.

Pour obtenir des renseignements sur l'utilisation de la MR, s'adresser à:

Division de la mesure de la pollution
Centre environnemental de River Road
Direction du développement technologique et des services techniques
Conservation et Protection
Environnement Canada
Ottawa (Ontario) K1A 0H3

Note: La mention de marques déposées et de produits commerciaux dans le présent rapport ne signifie pas nécessairement qu'Environnement Canada en approuve l'utilisation.

**TABLE DES MATIÈRES**


| | | |
|---|---|---|
| | **Avant-propos** | III |
| | **Liste des figures** | VI |
| 1 | DOMAINE D'APPLICATION | 1 |
| 2 | PRINCIPE | 2 |
| 3 | APPAREILLAGE | 3 |
| 3.1 | Ligne d'échantillonnage pour le HCl | 3 |
| 3.2 | Ligne d'échantillonnage avec sac gonflable intégré | 3 |
| 3.3 | Équipement nécessaire pour la préparation et la récupération des échantillons | 5 |
| 4 | RÉACTIFS | 6 |
| 5 | PROTOCOLES | 7 |
| 5.1 | Ligne d'échantillonnage pour le HCl | 7 |
| 5.1.1 | Préparation | 7 |
| 5.1.2 | Échantillonnage | 7 |
| 5.1.3 | Récupération de l'échantillon | 9 |
| 5.2 | Ligne d'échantillonnage avec sac gonflable intégré | 9 |
| 5.2.1 | Échantillonnage | 9 |
| 5.2.2 | Analyse des gaz | 9 |
| 6 | ANALYSES CHIMIQUES | 10 |
| 7 | CALCULS | 11 |
| 7.1 | Volume de gaz à l'état sec | 11 |
| 7.2 | Concentrations de HCl | 11 |
| 7.3 | Concentrations de HCl corrigées | 11 |
| 7.4 | Nomenclature | 12 |
| | **Références** | 13 |

## LISTE DES FIGURES


| | | |
|---|---|---|
| 1 | Ligne d'échantillonnage pour le HCl | 4 |
| 2 | Ligne d'échantillonnage avec sac gonflable intégré | 4 |
| 3 | Procès-verbal du dosage du HCl | 8 |

## 1 DOMAINE D'APPLICATION

La méthode de référence d'Environnement Canada (MR) sert à déterminer la teneur en acide chlorhydrique (HCl) des filets gazeux dans les conduits de sources fixes. Les protocoles décrits dans le rapport EPS 1-AP-74-1 d'Environnement Canada ainsi que dans les méthodes d'essai normalisées D4327-84 et D512-81 de l'ASTM (American Society for Testing and Materials) doivent être utilisés conjointement avec la méthode de dosage de l'acide chlorhydrique gazeux (1, 2, 3).

## 2 PRINCIPE

Un échantillon de gaz de cheminée est prélevé pendant environ 20 minutes en un seul point près du centre de la cheminée. Une fois les particules enlevées de l'échantillon de gaz, l'acide chlorhydrique gazeux est recueilli dans une série de petits impingers contenant des quantités connues d'eau distillée ou désionisée. Les chlorures en solution sont ensuite dosés par chromatographie par échange d'ions (2).

La présence de chlorures solubles dans l'eau provenant de composés autres que l'acide chlorhydrique gazeux peut infirmer la précision de la méthode.

## 3 APPAREILLAGE

### 3.1 Ligne d'échantillonnage pour le HCl (figure 1)

**Sonde.** - Sonde en verre borosilicaté, d'environ 13 mm de diamètre intérieur, munie d'une gaine protectrice en acier inoxydable et d'un élément chauffant pouvant maintenir le gaz à la sortie à une température supérieure à 120 °C ou au point de rosée acide du gaz échantillonné (la température choisie doit être la plus élevée des deux). Un petit tampon de laine de verre (en quartz ou borosilicaté) est placé dans l'orifice d'entrée de la sonde pour éliminer les particules.

**Tube de Pitot.** - Tube de Pitot étalonné de type S, ou l'équivalent, pour mesurer la pression due à la vitesse des gaz de cheminée.

**Manomètre à tube incliné.** - Manomètre à tube incliné, ou l'équivalent, capable de mesurer à 0,1 mm de $H_2O$ près (0,005 po de $H_2O$), sur l'échelle de 0 à 25 mm de $H_2O$ (de 0 à 1 po de $H_2O$), la pression due à la vitesse des gaz dans le tube de Pitot.

**Robinet à tournant.** - Robinet à trois voies en T, avec des joints sphériques 12/5 compatibles avec les petits impingers. Ce robinet permet de purger la sonde, de vérifier l'étanchéité de la ligne d'échantillonnage et de prélever des échantillons de gaz dans la cheminée.

**Poire en caoutchouc.** - Poire à soupape pour purger la sonde.

**Petit barboteur.** - Un petit barboteur de 25 ml à joints sphériques 12/5.

**Petits impingers.** - Trois petits impingers de 25 ml.

**Tube de dessiccation.** - Tube contenant du gel de silice de type indicateur et de granulation 6 à 16 mesh.

**Pompe à vide.** - Pompe à vide, étanche, pour aspirer l'échantillon gazeux.

**Robinet de réglage.** - Robinet à pointeau pour régler le débit de l'échantillonnage.

**Rotamètre.** - Rotamètre étalonné, d'une capacité de 1 à 5 l/mn, pour mesurer le débit de l'échantillonnage.

**Compteur à gaz par voie sèche.** - Compteur à gaz étalonné pouvant mesurer le volume de l'échantillon à 1 % près, muni d'un dispositif de compensation pour la température ou d'un indicateur de température.

**Baromètre.** - Baromètre permettant de mesurer la pression atmosphérique à 0,35 kPa près (0,1 po de Hg).

### 3.2 Ligne d'échantillonnage avec sac gonflable intégré (figure 2)

**Sonde.** - Sonde en acier inoxydable ou en pyrex, munie d'un filtre pour éliminer les particules.

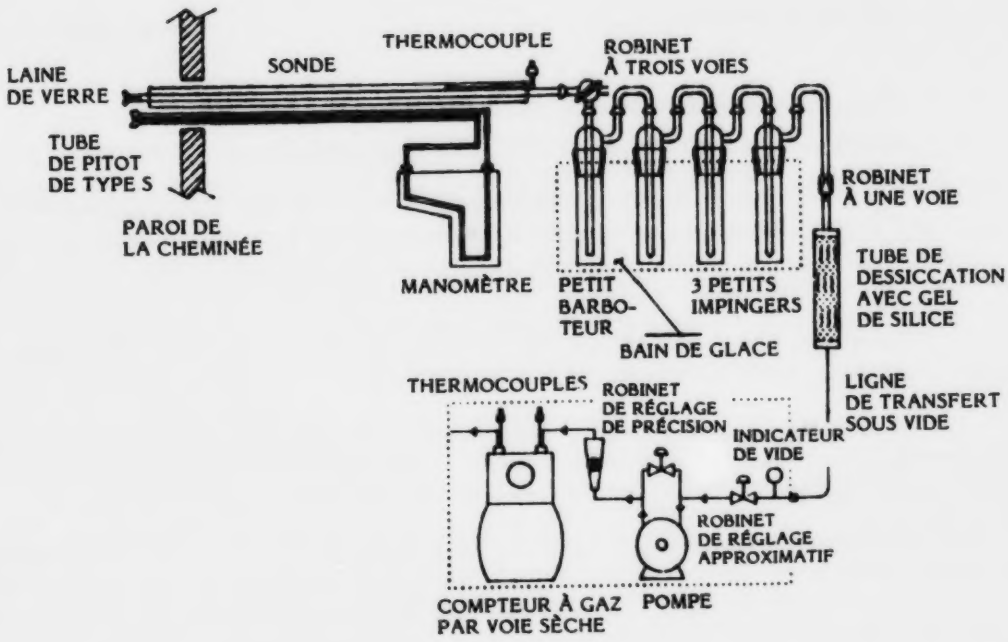



**FIGURE 1 LIGNE D'ÉCHANTILLONNAGE POUR LE HCl**

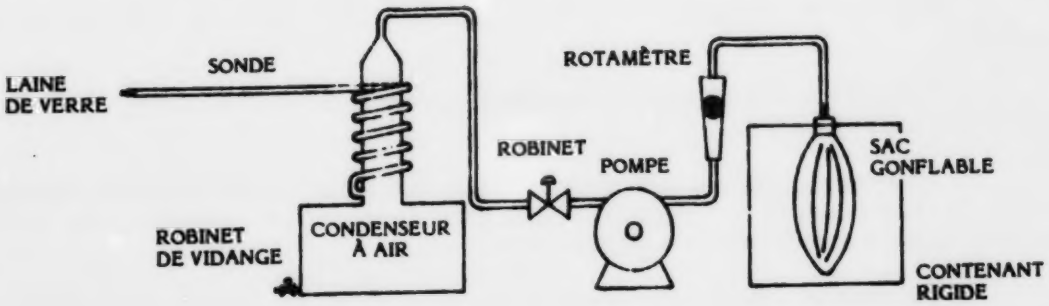



**FIGURE 2 LIGNE D'ÉCHANTILLONNAGE AVEC SAC GONFLABLE INTÉGRÉ**

**Condenseur.** - Condenseur à air pour enlever l'excès d'humidité.

**Robinet de réglage.** - Robinet à pointeau pour régler le débit de l'échantillonnage.

**Pompe.** - Pompe à diaphragme, étanche, pour aspirer l'échantillon de gaz.

**Sac gonflable.** - Sac en matériel inerte, par exemple en Tedlar, d'une capacité approximative de 30 à 40 litres.

**Analyseur.** - Chromatographe portatif, appareil d'Orsat ou analyseur électronique à combustion pour doser le dioxyde de carbone et l'oxygène dans l'échantillon gazeux.

### 3.3 Équipement nécessaire pour la préparation et la récupération des échantillons

**Cylindre gradué.** - Cylindre gradué en millilitres.

**Graisse pour technique du vide.** - Graisse à robinets, inerte, pour les hautes températures et le vide poussé.

**Pissettes.** - Pissettes en polyéthylène ou en matériau du même genre pour rincer la verrerie de la ligne.

**Flacons.** - Flacons en polyéthylène ou en matériau du même genre, d'une capacité de 125 ml, avec bouchons étanches.

**Balance analytique.** - Balance capable de mesurer le poids de l'échantillon à 0,1 g près.

## 4 RÉACTIFS

**Acétone.** - Réactif pur pour nettoyer la verrerie.

**Eau.** - Eau désionisée ou distillée pour le lavage et la récupération des échantillons. La qualité de l'eau doit être conforme à la norme de l'ASTM spécifiée pour l'eau de type III (4).

# 5 PROTOCOLES

## 5.1 Ligne d'échantillonnage pour le HCl

**5.1.1 Préparation.** - Tout d'abord, laver la verrerie de la ligne, de préférence dans un lave-vaisselle, à l'aide d'un détersif pour la verrerie de laboratoire. Rincer à l'acétone, puis à l'eau désionisée ou distillée. Rincer à grande eau (distillée ou désionisée) les flacons destinés à recevoir les solutions de HCl.

Verser 15 ml d'eau distillée ou désionisée dans le barboteur et le premier impinger; ne rien mettre dans les deux derniers impingers. Assembler la ligne comme on l'indique à la figure 1. Utiliser de la graisse pour technique du vide pour rendre les joints étanches. Vérifier sur place s'il y a des fuites dans la ligne d'échantillonnage en faisant le vide pour obtenir une pression de 250 mm (10 po) de mercure. À l'aide du robinet à trois voies, fermer l'orifice donnant accès aux impingers. Un débit de fuite inférieur ou égal à 1 % du débit d'échantillonnage est acceptable.

**5.1.2 Échantillonnage.** - Positionner le robinet à trois voies pour isoler les impingers de la sonde. Placer la sonde dans la cheminée et régler l'élément chauffant pour obtenir la température voulue. Enregistrer la pression barométrique, le volume initial du compteur à gaz ainsi que les températures à l'entrée et à la sortie du compteur. Placer les impingers dans un bain de glace concassée. Purger le conduit de la sonde à l'aide de la poire à soupape.

Pour échantillonner, relier les impingers au conduit de la sonde à l'aide du robinet à trois voies, et faire partir immédiatement la pompe. Régler le débit d'échantillonnage à environ 2 l/mn. Enregistrer le débit initial d'échantillonnage. Mesurer la vitesse des gaz dans la cheminée au moyen du protocole décrit dans la Méthode B du rapport EPS 1-AP-74-1 d'Environnement Canada (1). Calculer le rapport entre le débit initial d'échantillonnage et la vitesse des gaz dans la cheminée. Consigner cette constante de proportionnalité, les lectures des appareils et d'autres renseignements pertinents dans le procès-verbal du dosage du HCl (figure 3). Prendre des lectures toutes les cinq minutes et régler au besoin le débit d'échantillonnage en fonction de la constante de proportionnalité. Au cours de l'échantillonnage, ajouter plus de glace pour que la température des gaz à la sortie du dernier impinger soit de 20 °C ou moins.

Après chaque essai de 20 mn, arrêter la pompe et enlever la sonde de la cheminée. Enregistrer les lectures finales. Effectuer une dernière vérification des fuites dans la ligne d'échantillonnage sous un vide qui n'est pas plus poussé que le plus grand vide

Date _____ Essai nº _____
Fabrique _____ Facteur pour le compteur (γ) _____
Emplacement _____ Pression barométrique (kPa) _____
Essai effectué par _____ Vérification des fuites:
Emplacement de la sonde _____ Initiale _____ à 250 mm de Hg
Finale _____ à ___ mm de Hg

DONNÉES RECUEILLIES SUR PLACE

| Temps écoulé (mn) | Vitesse des gaz dans la cheminée | Débit d'échantillonnage | Lecture du compteur à gaz | Température du compteur à gaz |
|---|---|---|---|---|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

$V_m$ = (diff.) _____ $T_m$ = (moy.) _____

| Flacon pour l'échantillon | Analyse de l'échantillon dans le sac intégré | | | | | Analyse de l'échantillon |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | Moyenne | |
| Tare_____g | % $O_2$ | | | | | Essai à blanc avec $H_2O$_____µg/ml |
| Masse finale ___g | | | | | | |
| $V_e$ _____ml | % $CO_2$ | | | | | Échantillon ($A_{Cl}$-)_____µg/ml |
| ID nº_____ | | | | | | |

**Étape 1** $(V_m)_{ref} = 2{,}94\ \gamma\ V_m\ \frac{P_{bar}}{T_m}$

**Étape 2** $(C_{HCl})_{mg/m^3} = 0{,}00103\ \frac{A_{Cl} - V_e}{(V_m)_{ref}}$

$(C_{HCl})_{ppm} = 0{,}00069\ \frac{A_{Cl} - V_e}{(V_m)_{ref}}$

**FIGURE 3 PROCÈS-VERBAL DU DOSAGE DU HCl**

qui se produit au cours de l'essai. Un débit de fuite inférieur ou égal à 1 % du débit d'échantillonnage est acceptable. Détacher la sonde de la ligne d'échantillonnage et transporter les impingers dans un endroit propre pour récupérer l'échantillon.

5.1.3 **Récupération de l'échantillon.** - Démonter la ligne d'échantillonnage et verser le contenu des impingers dans un flacon taré à col large. Rincer les impingers, les raccords et le robinet à trois voies avec de l'eau désionisée ou distillée, et ajouter les rinçures au contenu du flacon. Trouver la masse de la solution dans laquelle le HCl a été absorbé, et la consigner dans le procès-verbal du dosage du HCl (figure 3).

5.2 **Ligne d'échantillonnage avec sac gonflable intégré**

5.2.1 **Échantillonnage.** - Vider de son air le sac gonflable. Assembler la ligne d'échantillonnage comme à la figure 2, sans le sac. Placer la sonde dans la cheminée et purger la ligne d'échantillonnage. Relier le sac à la ligne en s'assurant que tous les raccords sont imperméables. L'échantillonnage du filet gazeux doit se faire en même temps que les essais pour le HCl. Après avoir prélevé un échantillon, enlever le sac et doser le dioxyde de carbone et l'oxygène dans l'échantillon gazeux.

5.2.2 **Analyse des gaz.** - Analyser le contenu du sac et répéter l'analyse jusqu'à ce que les écarts entre les résultats de trois dosages consécutifs ne dépassent pas 0,2 % du volume de chacun des gaz dosés. L'analyseur, ou l'unité d'analyse, doit être vérifié à l'aide d'un gaz de référence déjà analysé que l'on trouve sur le marché. Consigner les résultats dans le procès-verbal du dosage du HCl (figure 3).

## 6 ANALYSES CHIMIQUES

Il est recommandé d'employer la méthode D4327-84 de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) pour le dosage des chlorures dans l'eau par chromatographie par échange d'ions (2). Seulement quelques millilitres de la solution contenue dans les impingers sont nécessaires, et cette méthode permet de doser de façon sélective les fluorures, les bromures et les chlorures. La limite de détection est d'environ 0,1 µg par millilitre de solution aqueuse. Lorsqu'il y a une forte concentration d'ions, il faut diluer la solution en conséquence.

La méthode D512-81 de l'ASTM (Dosage des chlorures dans l'eau - Méthode A - Titration mercurimétrique) peut également être employée (3). La limite de détection est d'environ 1 µg par millilitre de solution aqueuse. Si les concentrations sont élevées, il faut diluer la solution en conséquence. Les bromures, les iodures, les cyanures et les thiocyanates réagissent aussi avec le nitrate mercurique et sont dosés comme des chlorures. En solution aqueuse, les sulfites et le dioxyde de soufre interfèrent et doivent être éliminés par oxydation.

## 7 CALCULS

### 7.1 Volume de gaz à l'état sec

Convertir, à l'aide de l'équation 1, le volume de gaz à l'état sec mesuré par le compteur en sa valeur aux conditions de référence (température de 25 °C et pression de 101,3 kPa).

$$(V_m)_{ref} = 2{,}94\,\gamma\, V_m \frac{P_{bar}}{T_m} \qquad (1)$$

### 7.2 Concentrations de HCl

Calculer les concentrations de HCl gazeux à l'état sec, pour les conditions de référence (température de 25 °C et pression de 101,3 kPa), à l'aide des équations 2 (concentration en masse, en $mg/m^3$, m/V) ou 3 (titre volumique, en ppm, V/V).

$$(C_{HCl})_{mg/m^3} = 0{,}00103 \frac{A_{Cl^-}\, V_e}{(V_m)_{ref}} \qquad (2)$$

$$(C_{HCl})_{ppm} = 0{,}00069 \frac{A_{Cl^-}\, V_e}{(V_m)_{ref}} \qquad (3)$$

### 7.3 Concentrations de HCl corrigées

La concentration de HCl peut être corrigée pour un excès d'air de 50 %, un taux de $CO_2$ de 12 % ou un taux de $O_2$ de 11 %, à l'aide des équations 4, 5 ou 6.

$$(C_{HCl})_{50\ \%\ EA} = C_{HCl} \frac{100 + EA}{150} \qquad (4)$$

$$\text{où } EA = \frac{\%\ O_2}{0{,}264\ \%\ N_2 - \%\ O_2}\ 100$$

$$(C_{HCl})_{12\ \%\ CO_2} = C_{HCl} \frac{12}{\%\ CO_2} \qquad (5)$$

$$(C_{HCl})_{11\ \%\ O_2} = C_{HCl} \frac{9{,}9}{20{,}9 - \%\ O_2} \qquad (6)$$

## 7.4 Nomenclature

| | |
|---|---|
| $A_{Cl^-}$ | Concentration des chlorures dans la solution récupérée, en microgrammes par millilitre. |
| $(C_{HCl})_{mg/m^3}$ | Concentration de HCl à l'état sec dans les gaz de cheminée, corrigée pour une température de 298 K et une pression de 101,3 kPa, en milligrammes par mètre cube. |
| $(C_{HCl})_{ppm}$ | Concentration de HCl à l'état sec dans les gaz de cheminée, corrigée pour une température de 298 K et une pression de 101,3 kPa, en parties par million. |
| $(C_{HCl})_{12\ \%\ CO_2}$ | Concentration de HCl corrigée pour un taux de $CO_2$ de 12 %, en milligrammes par mètre cube ou en parties par million. |
| $(C_{HCl})_{50\ \%\ EA}$ | Concentration de HCl corrigée pour un excès d'air de 50 %, en milligrammes par mètre cube ou en parties par million. |
| $(C_{HCl})_{11\ \%\ O_2}$ | Concentration de HCl corrigée pour un taux d'oxygène de 11 %, en milligrammes par mètre cube ou en parties par million. |
| EA | Volume d'air en excès de la quantité requise pour la combustion stoechiométrique, en pourcentage (V/V). |
| $P_{bar}$ | Pression barométrique à l'endroit où sont effectués les essais, en kilopascals. |
| $T_m$ | Température moyenne du compteur à gaz par voie sèche pendant la durée de l'essai, en kelvins. |
| $V_e$ | Volume total de l'échantillon liquide contenu dans le flacon, en millilitres. |
| $V_m$ | Volume total de gaz mesuré par le compteur à gaz par voie sèche, en mètres cubes. |
| $(V_m)_{ref}$ | Volume total de gaz mesuré par le compteur à gaz par voie sèche, aux conditions de référence (température de 298 K et pression de 101,3 kPa), en mètres cubes. |
| % $CO_2$ | Valeur moyenne de la teneur en $CO_2$ des gaz de cheminée prélevés dans le sac intégré, en pourcentage (V/V). |
| % $N_2$ | Valeur obtenue en soustrayant de 100 % le pourcentage de $CO_2$ et le pourcentage de $O_2$, en pourcentage (V/V). |
| % $O_2$ | Valeur moyenne de la teneur en $O_2$ des gaz de cheminée prélevés dans le sac intégré, en pourcentage (V/V). |
| $\gamma$ | Facteur pour le compteur à gaz par voie sèche, sans dimension. |

## RÉFÉRENCES


1. Environnement Canada, *Méthodes de référence normalisées en vue d'essais aux sources: mesure des émissions de particules provenant de sources fixes.* Rapport EPS 1-AP-74-1, février 1974 (modifié).

2. Standard D4327-84, "Standard Test Method for Anions in Water by Ion Chromatography", *1987 Annual Book of ASTM Standards*, Volume 11.01 - Water (1).

3. Standard D512-81, "Standard Test Method for Chloride Ion in Water, Method A - Mercurimetric Titration", *1987 Annual Book of ASTM Standards*, Volume 11.01 - Water (1).

4. Standard D1193-77, "Standard Specification for Reagent Water", *1987 Annual Book of ASTM Standards*, Volume 11.01 - Water (1).